

PCT/EP/03/06197

Mod. C.E. - 1-4 7

XX3

Rec'd PCT/PTO

08 DEC 2004



EP/03/6197

# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

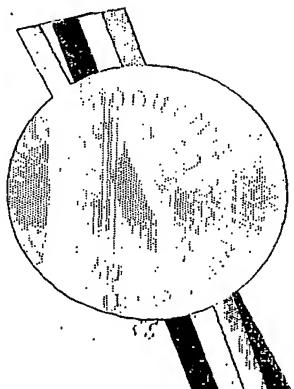


Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:  
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2002 A 001330.

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

ROMA li.....

24 GEN. 2005



IL FUNZIONARIO

*Paola Giuliano*

Dr.ssa Paola Giuliano

BEST AVAILABLE COPY

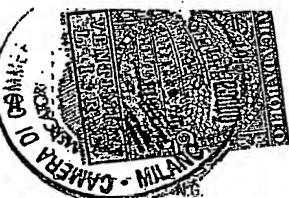
015382/ac

## AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione Consiglio Nazionale delle Ricerche EN  
 Residenza Roma codice 02118311006

2) Denominazione Università degli Studi di Milano ED  
 Residenza Milano codice 03064870151

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Dr. Ing. MODIANO Guido ed altri cod. fiscale   
 denominazione studio di appartenenza Dr. MODIANO & ASSOCIATI SpA  
 via Meravigli n. 16 città MILANO cap 20123 (prov)

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via  n.  città  cap  (prov)

D. TITOLO classe proposta (sez/cl/scl) CO9k gruppo/sottogruppo 11/06

TRIS(8-OSSOCHINOLINA)ALLUMINIO(III) (Alq<sub>3</sub>) CON EMISSIONE NEL BLU.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI  NO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome SE ISTANZA: DATA / /  N° PROTOCOLLO

1) MUCCINI Michele 3) MASCIOCCHI Norberto  
 2) LOI Maria Antonietta 4) SIRONI Angelo

## F. PRIORITÀ

| nazione o organizzazione | tipo di priorità | numero di domanda | data di deposito            | allegato S/R |
|--------------------------|------------------|-------------------|-----------------------------|--------------|
| 1) <u></u>               | <u></u>          | <u></u>           | <u></u> / <u></u> / <u></u> | <u></u>      |
| 2) <u></u>               | <u></u>          | <u></u>           | <u></u> / <u></u> / <u></u> | <u></u>      |

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

A norma dell'Art. 20, Legge Brevetti, i diritti derivanti dal brevetto che sarà concesso in base a questa domanda appartengono ai vari Richiedenti nelle seguenti proporzioni: 1) Consiglio Nazionale delle Ricerche 50%; 2) Università degli Studi di Milano 25%; 3) Università degli Studi dell'Insubria 25%.

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

| N. es.            | Prov.       | n. pag.   | riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .... | SCIOLIMENTO RISERVE<br>Data <u></u> / <u></u> / <u></u> N° Protocollo <u></u> |
|-------------------|-------------|-----------|--|---|
| Doc. 1) <u>2</u>  | <u>PROV</u> | <u>18</u> | disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) ....                              | <u></u> / <u></u> / <u></u> <u></u>   |
| Doc. 2) <u>2</u>  | <u>PROV</u> | <u>4</u>  | lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale ....                                | <u></u> / <u></u> / <u></u> <u></u>   |
| Doc. 3) <u>10</u> | <u>RIS</u>  |           | designazione inventore ....  | <u></u> / <u></u> / <u></u> <u></u>   |
| Doc. 4) <u></u>   | <u>RIS</u>  |           | documenti di priorità con traduzione in italiano ....  | <u></u> / <u></u> / <u></u> <u></u>   |
| Doc. 5) <u></u>   | <u>RIS</u>  |           | autorizzazione o atto di cessione ....   | <u></u> / <u></u> / <u></u> <u></u>   |
| Doc. 6) <u></u>   | <u>RIS</u>  |           | nominativo completo del richiedente ....   | <u></u> / <u></u> / <u></u> <u></u>   |
| Doc. 7) <u></u>   |             |           |  | confronta singole priorità <u></u> / <u></u> / <u></u> <u></u>                |

8) attestato di versamento, totale Euro 291,80,- obbligatorio

COMPILATO IL 14/06/2002 FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) Dr. Ing. MODIANO Guido

CONTINUA SI/NO SI

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIENDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO codice 115

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2002A 001330 Reg. A.

L'anno, 2002 il giorno 14 dell'anno 2002 ART. QUATTORDICI, del mese di GIUGNO

Il(I) richiedente(I) sopraindicato(I) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di 1 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE IL RAPPRESENTANTE PUÒ INFORMATO DEL CONTENUTO

DELLA CIRCOLARE N. 423 DEL 01/02/2001 EFFETTUÀ IL DEPOSITO CON

RISERVA DI LETTERA DI INCARICO

IL DEPOSITANTE M. FORTONEST

UFFICIALE ROGANTE M. FORTONEST



dell'Ufficio



## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA M12002A 001330

REG. A

DATA DI DEPOSITO 14/06/2002

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

11/11/1111

## D. TITOLO

TRIS(8-OSSOCHINOLINA)ALLUMINIO(III) ( $Alq_3$ ) CON EMISSIONE NEL BLU.

## L. RIASSUNTO

La presente invenzione riguarda l'isolamento dello stereoisomero facciale della molecola elettroluminescente tris(8-  
ossochinolina)alluminio(III) ( $Alq_3$ ), la sua produzione in quantità massive  
e la sua caratterizzazione in soluzione e allo stato solido.

## M. DISEGNO

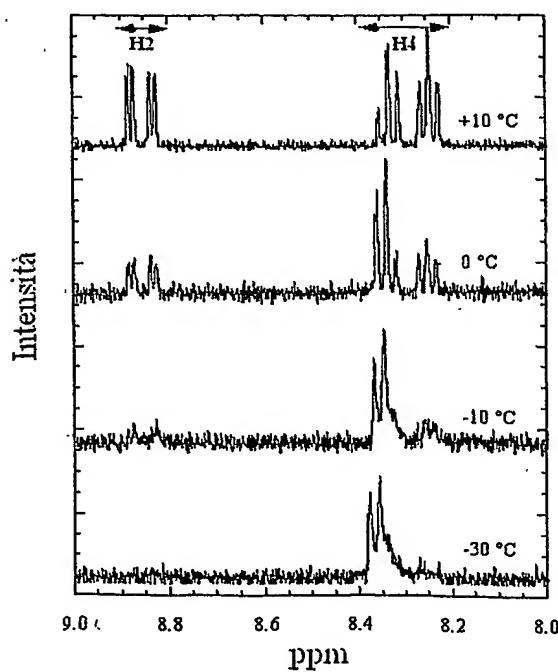
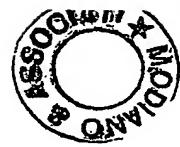


Fig. 2



Consiglio Nazionale delle Ricerche

con sede a Roma,

Università degli Studi di Milano

con sede a Milano, e

Università degli Studi dell'Insubria

con sede a Varese.



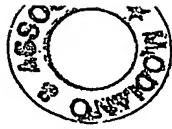
\* \* \* MI 2002A 001330

#### DESCRIZIONE

La presente invenzione riguarda l'isolamento dello stereoisomero facciale della molecola elettroluminescente tris(8-ossochinolina)alluminio(III) ( $Alq_3$ ), la sua produzione in quantità massive e la sua caratterizzazione in soluzione e allo stato solido.

I primi dispositivi organici elettroluminescenti (OLED) ad alta efficienza e a basso voltaggio sono stati riportati da Tang e Van Slyke (1) ed erano a base di  $Alq_3$ . Quindici anni dopo,  $Alq_3$  è un composto elettroluminescente chiave utilizzato in dispositivi commerciali ed è diventato il prototipo di un'intera classe di materiali usati come strati attivi in dispositivi elettroluminescenti. Recentemente, sono stati ottenuti miglioramenti significativi nell'efficienza e nella stabilità dei dispositivi (2-6), e si è cercato di estendere e cambiare l'emissione verde tipica di OLED a base di  $Alq_3$  usando strutture multistrato e il drogaggio chimico. (7-9).

I complessi ottaedrici tris-chelati, tra cui  $Alq_3$ , possono esistere nella forma isomerica fac o mer. Nel caso dei complessi trisossichinolinici ( $Mq_3$ ), sono stati isolati e caratterizzati - solo



stereoisomeri mer. L'unico esempio di isomero non mer è stato riportato per il complesso  $Sbq_3$  (10) che, tuttavia, non è ottaedrico, a causa della presenza di una coppia solitaria stereochimicamente attiva..

Nella molecola di  $Alq_3$  la possibile esistenza di isomeri geometrici differenti è tuttora un problema irrisolto. Sebbene sia stato oggetto di ricerca da tempo (11-14), lo stereoisomero facciale di  $Alq_3$  non è mai stato direttamente osservato. Invariabilmente, studi spettroscopici su molecole isolate in matrice, soluzioni e fasi cristalline polimorfe (13, 15) hanno evidenziato l'esistenza del solo isomero mer, che emette nel verde. E' stato previsto da Curioni et al. mediante calcoli teorici (16) che l'isomero fac sia meno stabile ( $\Delta E \approx 4$  kcal/mole) rispetto all'isomero mer e che abbia un gap energetico (HOMO-LUMO) 0,3 eV più elevato, con un momento dipolare di 7 Debye (16).

Mer- $Alq_3$  cristallizza nelle fasi  $\alpha$  e  $\beta$  (e in un certo numero di clatrati), le cui proprietà ottiche sono determinate dalla natura dei contatti intermolecolari  $\pi-\pi$  (15). Inoltre, sono state precedentemente riportate informazioni cristallografiche parziali che riguardano due fasi generate a temperatura elevata, chiamate  $\gamma$  e  $\delta$  (15, 17).

Compito precipuo della presente invenzione è quello di isolare l'isomero facciale di  $Alq_3$  (che si dimostrerà emettere nel blu) sia in soluzione che in fase solida.

Lo scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento che permetta la produzione in grandi quantità delle fasi  $\gamma$  e  $\delta$ , luminescenti nel blu, ambedue contenenti l'elusivo isomero facciale di  $Alq_3$ .



Un altro scopo della presente invenzione è quello di fornire un metodo per stabilizzare l'isomero facciale di  $\text{Alq}_3$  in soluzione.

Ancora uno scopo della presente invenzione è quello di fornire un procedimento per l'ottenimento di film sottili di  $\text{Alq}_3$  che emettono luce blu.

Un ulteriore scopo della presente invenzione è quello di fornire dispositivi elettroluminescenti a base di  $\text{Alq}_3$  che emettono luce blu.

Gli scopi sopra menzionati ed altri scopi che risulteranno evidenti dalla seguente descrizione sono raggiunti mediante la sintesi allo stato solido dell'isomero facciale ( $\gamma\text{-Alq}_3$ ) per riscaldamento di  $\alpha\text{-Alq}_3$  ad una temperatura più alta di  $350^\circ\text{C}$ , ma inferiore a  $420^\circ\text{C}$  (tipicamente  $390^\circ\text{C}$ ), seguita dalla trasformazione nella fase  $\delta\text{-Alq}_3$  mediante sospensione del prodotto del riscaldamento in solventi organici (per esempio acetone) mantenendo la sospensione a temperatura ambiente.

Tipicamente, il riscaldamento di  $\alpha\text{-Alq}_3$  in fase solida avviene ad un gradiente di temperatura di  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$  nell'intervallo di temperatura da  $50$  a  $350^\circ\text{C}$ .

Preferibilmente, il riscaldamento nell'intervallo da  $350^\circ\text{C}$  a  $390\text{-}420^\circ\text{C}$  avviene ad un gradiente di temperatura di  $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

In un ulteriore aspetto, la presente invenzione fornisce un procedimento per ottenere film sottili di  $\delta$  e  $\gamma\text{-Alq}_3$  che comprende la fase di preparazione di una soluzione di  $\delta$  e  $\gamma\text{-Alq}_3$  in un solvente (ad esempio  $\text{CHCl}_3$ ) ad una temperatura inferiore ai  $-10^\circ\text{C}$  seguita dalla fase di deposizione di uno strato sottile di detta soluzione su un substrato, seguita dall'evaporazione rapida del solvente.



L'evaporazione del solvente può avvenire anche a temperatura ambiente.

Nel proseguito, si riporta l'osservazione diretta dell'isomero fac della molecola di  $\text{Alq}_3$  mediante spettroscopia NMR e viene fornita la chiave per il suo isolamento e la sua produzione massiva mediante una reazione solido-solido a partire dal materiale commerciale ( $\alpha\text{-Alq}_3$ ). Le proprietà di emissione ottica dell'isomero fac sia in soluzione, sia come polveri policristalline sia come film, vengono confrontate con quelle dell'isomero mer. La struttura cristallina dell'isomero fac nelle fasi  $\gamma$  e  $\delta$  è stata determinata mediante diffrazione di raggi X da polveri (XRPD), che evidenzia l'assenza di contatti  $\pi-\pi$  intermolecolari fra leganti ossichinolinici.

L'isomero facciale (fac), presenta un'emissione nel blu ben distinta dall'emissione di luce verde tipica dell'isomero meridianale (mer).

Viene fornito un diagramma di trasformazione di fase e un metodo di produzione dell'isomero fac partendo da una polvere di mer.

L'isomero fac cristallizza in due specie polimorfe, le cui strutture sono state risolte mediante diffrazione di raggi X da polveri con tecniche ab-initio. Entrambe le fasi cristalline presentano un'emissione blu.  $\gamma$  e  $\delta\text{-Alq}_3$  sono gli unici esempi di specie  $\text{Mq}_3$  contenenti l'isomero fac allo stato solido.

La risoluzione dell'annoso problema dell'isomeria di  $\text{Alq}_3$  apre la via allo sviluppo di dispositivi eletroluminescenti a base di  $\text{Alq}_3$  che emettono luce blu.

L'invenzione verrà descritta più dettagliatamente con l'Ausilio delle





seguenti figure:

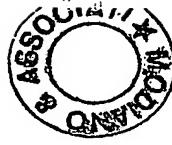
figura 1: diagramma di trasformazione di fase di  $\text{Alq}_3$ ,

figura 2: spettri  $^1\text{H}$  NMR (intervallo 8-9 ppm, a differenti temperature) di  $\delta\text{-Alq}_3$  sciolto in  $\text{CDCl}_3$ .

Figura 3: parte superiore: spettri di fotoluminescenza di soluzioni di  $\text{Alq}_3$  facce mer eccitate da un fascio laser ultravioletto; parte inferiore: spettri di fotoluminescenza di  $\alpha$ - e  $\gamma\text{-Alq}_3$  in forma di film sottili ottenuti da soluzioni ed illuminati con un fascio laser UV. Gli inserti mostrano le strutture molecolari degli isomeri fac e mer.

Figura 4: impaccamento di un cristallo triclino di  $\delta\text{-Alq}_3$ , osservato lungo [001]. La struttura della fase trigonale  $\gamma\text{-Alq}_3$  appare, a questa risoluzione, del tutto simile.

Isomeria di  $\text{Alq}_3$ . La polvere policristallina di  $\alpha\text{-Alq}_3$  si trasforma predominantemente nella fase  $\gamma$  per riscaldamento ad una temperatura tra  $390^\circ\text{C}$  e  $420^\circ\text{C}$  a pressione atmosferica. Si è scoperto che alcune gocce di acetone liquido favoriscono la trasformazione della fase  $\gamma$  nella fase  $\delta$  mentre l'inseminazione di soluzioni di mer- $\text{Alq}_3$  supersature con nuclei di  $\gamma$  (o  $\delta$ ) non producono la fase  $\delta$ . Queste evidenze sperimentali hanno suggerito l'esistenza di un diverso isomero di  $\text{Alq}_3$  e hanno spinto verso analisi spettroscopiche e strutturali sistematiche. I risultati di queste ricerche sono riportati nel diagramma di trasformazione di fase rappresentato in figura 1 che illustra l'esistenza di quattro fasi solide distinte di  $\text{Alq}_3$  non solvatato basati sull'esistenza di due differenti stereoisomeri. L'isomero fac può essere ottenuto soltanto mediante una reazione allo stato solido (frecce blu). Tuttavia, si possono preparare



soluzioni diluite dell'isomero fac dalla fase  $\gamma$  (o  $\delta$ ) a basse temperature, in quanto esso è cinematicamente stabile al di sotto di  $-10^{\circ}\text{C}$ .

A temperatura ambiente, indipendentemente dal materiale di partenza (fase  $\alpha$ , fase  $\gamma$  o fase  $\delta$ ), esperimenti di  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -NMR in soluzione hanno indicato mer-Alq<sub>3</sub> come l'unica specie presente. Tuttavia, mettendo in sospensione  $\gamma$ - o  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> solido in CDCl<sub>3</sub>, ad una temperatura di  $-50^{\circ}\text{C}$ , la  $^1\text{H}$ -NMR si evidenzia soltanto l'isomero fac-Alq<sub>3</sub>. Questo dimostra in modo chiaro che  $\gamma$ - e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> contengono l'isomero fac, che è cinematicamente stabile allo stato solido a temperatura ambiente.

Dagli spettri della figura 2 si nota, a basse temperature, l'assenza di segnali H2 prossimi a  $\delta$  8,8 ppm, che, accoppiata con il fatto che si osservano soltanto i segnali dei nuclei H4 (magneticamente equivalenti), mostra che è presente soltanto l'isomero fac. L'aumento del rapporto segnale/rumore osservato per riscaldamento della soluzione indica che l'isomero fac si trasforma progressivamente in mer-Alq<sub>3</sub>, che è decisamente più solubile.

Gli spettri riportati in figura 2 mostrano inoltre che tale isomerizzazione inizia a temperature maggiori di circa  $-10^{\circ}\text{C}$ . E' importante notare che soluzioni preparate a temperatura ambiente da  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> contengono l'isomero mer come risultato della trasformazione rapida da fac a mer.

Gli spettri di fotoluminescenza di soluzioni di mer- e fac-Alq<sub>3</sub> sono riportati in figura 3-parte superiore. La soluzione di fac-Alq<sub>3</sub> è stata preparata sciogliendo polvere della fase  $\gamma$  o  $\delta$  in CHCl<sub>3</sub> a  $-50^{\circ}\text{C}$ . La fotoluminescenza di fac-Alq<sub>3</sub> in soluzione a  $-50^{\circ}\text{C}$  è centrata a 2,59 eV e



ha un colore blu brillante. La posizione spettrale della fotoluminescenza non cambia a temperature inferiori a -10°C, mentre a temperature più elevate inizia a spostarsi verso un'energia più bassa. E' stato osservato che il massimo di emissione spettrale diminuisce in modo costante con l'aumento della temperatura, raggiungendo un valore minimo di 2,36 eV (verde) a temperatura ambiente. Questo è conforme ai risultati della spettroscopia NMR, che indicano una conversione da fac a mer a temperature superiori a -10°C. Dagli spettri di fotoluminescenza, si è trovato che in soluzione, dopo alcune ore a temperatura ambiente, avviene una trasformazione completa da fac a mer.

Quindi l'emissione spettrale di fotoluminescenza fornisce un'impronta caratteristica di ciascuno isomero.

Trasformazioni solido-solido. Secondo calcoli ab-initio, l'isomero mer è di circa 4 kcal/mole più stabile del fac in fase gassosa ma ha un momento dipolare significativamente più basso (4,1 rispetto a 7,1 Debye). Se si assume che questo sia vero anche in soluzione, si può facilmente spiegare perché la chimica in soluzione di Alq<sub>3</sub> sia dominata dall'isomero mer: ovvero, non si può ottenere fac-Alq<sub>3</sub> mediante un procedimento chimico in soluzione. Questo risultato è in accordo con le prime misure mediante <sup>1</sup>H-NMR, che hanno rivelato soltanto l'isomero mer a tutte le temperature esaminate (11). All'aumentare della temperatura nel solido, piccole barriere di energia possono essere superate dal contributo entropico, se assistite da aumentate interazioni dipolo-dipolo, effetti di cavità e/o un miglior impaccamento cristallino. In effetti, la trasformazione da mer a fac allo stato solido, partendo dalla fase



$\alpha$ , avviene soltanto a circa 390°C. Sorprendentemente, la fase  $\gamma$ , che è indefinitamente stabile allo stato solido, si trasforma facilmente nella fase  $\delta$  a temperatura ambiente se si aggiunge acetone. Le molecole di acetone consentono una mobilità limitata alle molecole fac che, ben prima dell'isomerizzazione, cristallizzano come fase  $\delta$ , più densa e più stabile.

Dati cristallografici di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>: C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>AlN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, massa molare 409,43 g/mole, trigonale, gruppo spaziale P-3,  $a=14.3807(6)$ ,  $c=6.2107(4)$  Å;  $V=1112.3(1)$  Å<sup>3</sup>,  $z=2$ ;  $\rho_c=1.371$  g/cm<sup>3</sup>;  $R_{wp}$  e  $R_p$  0.133 e 0.102 per 3501 dati raccolti nell'intervallo  $5 < 2\theta < 75^\circ$ .  $R_{Bragg}$  0.037.

Dati crystallografici di  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>: C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>AlN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, massa molare 409,43 g/mole, triclino, gruppo spaziale P-1,  $a=14.44479(9)$ ,  $b=13.2620(7)$ ;  $c=6.1887(4)$  Å;  $\alpha = 95.865(5)$ ;  $\beta = 88.613(5)$ ;  $\gamma = 113.922(4)$  °;  $V=1078.1(1)$  Å<sup>3</sup>,  $z=2$ ;  $\rho_c=1.415$  g/cm<sup>3</sup>;  $R_{wp}$  e  $R_p$  0.161 e 0.124 per 3501 dati raccolti nell'intervallo  $5 < 2\theta < 75^\circ$ .  $R_{Bragg}$  0.061.

I cristalli di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> appartengono al gruppo spaziale trigonale P-3. Fac-Alq<sub>3</sub> presenta simmetria C<sub>3</sub>.  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> è triclino, gruppo spaziale P-1, perciò i suoi tre leganti ossichinolinici sono cristallograficamente indipendenti. La figura 4 mostra l'impaccamento cristallino pseudo-trigonale di  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>. La struttura cristallina di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> è simile, con le molecole giacenti sugli assi cristallografici ternari del gruppo spaziale trigonale P-3. Le due fasi sono correlate da una relazione propria gruppo-sottogruppo, dato che la fase  $\delta$  può essere semplicemente ottenuta rimuovendo gli assi ternari della fase  $\gamma$  mantenendo nel contempo tutti i centri di inversione. Le leggere differenze nell'impaccamento cristallino





di  $\gamma$ - e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> si riflettono nei loro spettri Raman, che mostrano gli stessi modi fononici intramolecolari, ma modi reticolari differenti (20).

Gli spettri di emissione ottica di  $\gamma$ - e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> sono identici, come discusso sotto.

$\alpha$ -Alq<sub>3</sub> (15),  $\gamma$ - e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> posseggono parametri di cella confrontabili, indicando che i stereoisomeri differenti possono mostrare modelli di impaccamento simili. Il motivo comune è la presenza di colonne chirali di [Alq<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, parallele all'asse c, impaccate in maniera pseudotrigonale nel piano ab. In tutte le fasi, a causa della loro natura centro-simmetrica, le molecole di ( $\pm$ )Alq<sub>3</sub> e le colonne di chiralità opposta coesistono in rapporto equimolare.

Proprietà ottiche allo stato solido. La possibilità di preparare film sottili stabili di Alq<sub>3</sub>, con emissione blu, deriva dalla comprensione dell'isomeria di Alq<sub>3</sub> e del diagramma di trasformazione di fasi. La disponibilità di soluzioni stabili di fac-Alq<sub>3</sub> permette la preparazione di film che mantengono l'emissione blu caratteristica dell'isomero fac-Alq<sub>3</sub>. La figura 3-parte inferiore, mostra film ottenuti depositando una soluzione di fac-Alq<sub>3</sub> e una soluzione di mer-Alq<sub>3</sub> su substrati di quarzo. A basse temperature, la trasformazione da fac a mer è relativamente lenta e permette la stabilizzazione dell'isomero fac in fase solida dopo evaporazione del solvente, anche quando il substrato è mantenuto a temperatura ambiente. La figura 3-parte inferiore, riporta gli spettri di fotoluminescenza misurati su polveri policristalline di  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> (verde) e  $\delta$  e  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> (blu) a 4K. Come menzionato sopra, non esiste una differenza sensibile fra gli spettri di fotoluminescenza delle fasi  $\gamma$



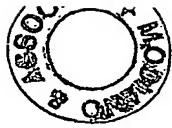
e  $\delta$ . Gli spettri di  $\alpha$ - e  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> mostrano chiaramente la stessa progressione vibronica che coinvolge il modo di "bending" a 525 cm<sup>-1</sup> (21) che in entrambi i casi è descritta da un fattore di Huang-Rhys di circa 2,6. Questo indica che in entrambi gli isomeri fac e mer è presente lo stesso forte accoppiamento elettrone-fonone per la transizione elettronica radiante.

Gli spettri di fotoluminescenza dei film di isomeri mer e fac assomigliano a quelle delle rispettive polveri di  $\alpha$  e  $\gamma$  (o  $\delta$ ) ma sono spostate verso il rosso e la struttura vibronica scompare, anche a bassa temperatura. Questo comportamento è tipico dei film sottili di Alq<sub>3</sub> ed è stato in passato interpretato come una conseguenza della coesistenza dei due isomeri (2, 16). Alla luce dei risultati qui riportati, la natura amorfa dei film sottili di Alq<sub>3</sub> è più probabilmente legata sia al polimorfismo che alla natura racemica di Alq<sub>3</sub>.

La scoperta di fasi stabili di Alq<sub>3</sub> con emissione blu consente la fabbricazione di OLED efficienti a base di Alq<sub>3</sub> con emissione blu. Questo, assieme con una più accurata conoscenza delle proprietà ottiche e elettroniche di Alq<sub>3</sub>, può permettere l'uso di un unico materiale attivo per dispositivi di visualizzazione a colori di tipo RGB (rosso, verde, blu).

**Spettroscopia NMR:**  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> può essere facilmente sciolto in una gamma di solventi organici; invece,  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> mostra una solubilità molto inferiore. In una prima serie di esperimenti NMR si sono sciolte polveri di  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> in CDCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente. Gli spettri <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C NMR sono stati registrati usando uno strumento Bruker NMR AVANCE da 400 MHz.

Lo spettro <sup>1</sup>H-NMR a temperatura ambiente di mer-Alq<sub>3</sub> è in accordo con



quello riportato in (18). L'aggregazione molecolare in soluzione, precedentemente osservata mediante spettroscopia di fluorescenza (15) è qui confermata dai chemical shifts, dipendenti dalla concentrazione, dei protoni "esterni", in particolare di H4. Una caratteristica particolare di questo spettro è l'abbassamento "anomalo" (1,5 ppm) del chemical shift di uno dei tre atomi H2. Questo è dovuto all'intorno intramolecolare unico di questo atomo H2, che punta verso un anello aromatico adiacente. Queste informazioni sono della massima rilevanza nell'interpretazione dello spettro  $^1\text{H}$  NMR dell'isomero fac-Alq<sub>3</sub> a -50°C. Infatti, la stereochimica di fac-Alq<sub>3</sub> richiede che tutti gli atomi H2 risentano di correnti diamagnetiche di anello.

In una seconda serie di esperimenti NMR, si è raffreddato  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> solido alla temperatura dell'azoto liquido in una provetta per NMR. Si è poi aggiunto CDCl<sub>3</sub> ed innalzato la temperatura a -50°C ad una velocità controllata in un periodo di 30 minuti. Si è misurata una serie di spettri  $^1\text{H}$  NMR a questa temperatura, che hanno dimostrato l'assenza di isomerizzazione molecolare anche dopo alcune ore. Si sono poi raccolti ulteriori spettri in funzione della temperatura incrementata ad intervalli di 10°C, fino a raggiungere la temperatura ambiente. Tra una misura e l'altra, si sono lasciati passare 10 minuti per far stabilizzare termicamente il sistema.

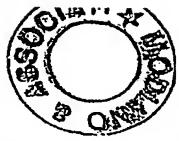
L'isomero fac-Alq<sub>3</sub> mostra uno spettro  $^1\text{H}$  NMR più semplice a causa della sua simmetria di tipo C<sub>3</sub>. Esso consiste di due multipletti centrati a circa  $\delta$  8,36 ppm (H4) e  $\delta$  7,52 ppm (H6) e di parecchi picchi molto sovrapposti, nel campo tra 7,1 e 7,4 ppm (H2, H3, H5 e H7). Tutte le



risonanze degli atomi H<sub>2</sub> sono spostate verso campi alti, proprio come l'H<sub>2</sub> "unico" di mer-Alq<sub>3</sub> ( $\delta$  7,22 ppm, vedere (18)).

Analisi di diffrazione di raggi X da polveri: l'indicizzazione dello spettro di diffrazione di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> conferma la metrica trigonale riportata e dà figure di merito migliori [ $a = 14.364$ ,  $c = 6.208$  Å;  $M(22) = 42$ ,  $F(22) = 56$  (0,009, 43)]. Sulla base dell'analisi di Rietveld completa, il gruppo spaziale trigonale corretto non è P-31c (15) ma P-3 (i riflessi 001 sono oscurati per sovrapposizione accidentale). Si fa notare che il precedente tentativo di assegnazione di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> come contenente l'isomero mer era stato presentato sulla base di uno spettro XRPD di bassa qualità (che non permetteva una completa modellazione di tipo Rietveld), unito alla considerazione che nelle polveri sublimate è presente soltanto mer-Alq<sub>3</sub>. L'analisi di Rietveld completa qui riportata determina in modo definitivo la struttura molecolare (fac) e cristallina di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>. L'indicizzazione dello spettro di diffrazione del polimorfo  $\delta$  porta a una cella triclinica [ $a = 14.503$ ,  $b = 13.288$ ,  $c = 6.208$  Å;  $\alpha = 95,9$ ;  $\beta = 89,7$ ;  $\gamma = 114,0$ ;  $M(23) = 21$ ,  $F(23) = 53$  (0,009, 47)]. La risoluzione strutturale di  $\gamma$ - e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> è stata effettuata tramite tecniche di 'simulated annealing' (Bruker AXS 2000; Topas V2.0.). Gli affinamenti finali dei modelli strutturali delle miscele bifasiche sono stati effettuati su due gruppi di dati differenti ( $\Gamma$  e  $\Delta$ , ricchi, rispettivamente, in  $\gamma$ - e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>) raccolti nell'intervallo  $5 < 2\theta < 75^\circ$ , con passo  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ ,  $t = 60$  ( $\Gamma$ ) o 100 ( $\Delta$ ) s passo<sup>1</sup>. Sia per la soluzione che per gli affinamenti si sono utilizzati frammenti di idrossichinolina di geometria ideale, incernierati attorno all'atomo Al mediante vincoli flessibili [sui contatti intramolecolari 1,2





Al/X e 1,3 X/X (X = N, O) di uno stereoisomero fac]. Gli spettri XRPD sono stati raccolti con un diffrattometro di polveri convenzionale Philips PW1820 dotato di fenditure Soller, un monocromatore di grafite pirolitica sul fascio secondario, e radiazione Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 40 KV, 40 mA.

I seguenti esempi sono forniti a scopo illustrativo ma non limitativo per la presente invenzione.

#### Esempi

##### Esempio 1

Preparazione di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> (polveri policristalline): si riscalda  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> commerciale a 395°C impiegando un gradiente di temperatura di 10°C/minuto nell'intervallo di 50-350°C e di 1°C/minuto da 350°C a 395°C. Dopo aver mantenuto questa temperatura per alcuni minuti il sistema viene raffreddato rapidamente a temperatura ambiente. L'analisi XRPD mostra che le polveri risultanti, di colore giallo scuro, sono costituite da una miscela delle fasi  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> e  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>. Usando 15 mg di polvere di  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> il rapporto  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>/ $\delta$ -Alq<sub>3</sub> è di circa 10/1; tale rapporto non è sensibilmente influenzato dall'aumento della velocità di riscaldamento fino a 10°C/minuto o dalla diminuzione della velocità di raffreddamento fino a 1°C/minuto. Inoltre, questo rapporto rimane inalterato per riscaldamento alla temperatura massima di pre-sublimazione di 410°C. L'utilizzo di quantità di partenza dell'ordine dei grammi, tuttavia, tipicamente fornisce rapporti  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>/ $\delta$ -Alq<sub>3</sub> inferiori.

##### Esempio 2

Preparazione di  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> (polveri policristalline): si sospende  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>, preparato come descritto nell'Esempio 1 e che contiene quindi piccole



quantità di  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>, in acetone per 15 ore a temperatura ambiente con agitazione occasionale. Mediante centrifugazione, si separa la risultante polvere di colore giallo chiaro. L'analisi XRPD mette in evidenza la presenza di  $\delta$ -Alq<sub>3</sub> quasi puro, accompagnato da meno del 4% di  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub> residuo. Né il volume del solvente né il rapporto  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>/ $\delta$ -Alq<sub>3</sub> nella polvere di partenza hanno alcuna influenza sul risultante rapporto  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>/ $\delta$ -Alq<sub>3</sub>.

#### Riferimenti

1. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51, 913 (1987).
2. P. E. Burrows et al., *J. Appl. Phys.* 79, 7991 (1996).
3. J. Shi, C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1665 (1997).
4. L. S. Hung, C. W. Tang, M. G. Mason, *Appl. Phys. Lett.* 70, 152 (1997).
5. H. Aziz, D. Popovic, N.-X. Hu, A.-M. Hor, G. Xu, *Science* 283, 1900 (1999).
6. S. Barth et al., *Phys. Rev. B* 60, 8791 (1999).
7. Z. Shen, P. E. Burrows, V. Bulovic, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Science* 276, 2009 (1997).
8. Y. Hamada, *IEEE Trans. Electron Devices* 44, 1208 (1997).
9. C. W. Tang, S. A. Van Slyke, C. H. Chen, *J. Appl. Phys.* 65, 3610 (1989).
10. L. Y. Pech et al., *Zh. Neorg. Khim.* 45, 940 (2000).
11. B. C. Baker, D. T. Sawyer, *Analytical Chem.* 40, 1945 (1968).
12. J. R. Majer, J. A. Reade, *Chem. Comm.*, 58 (1970).
13. G. P. Kushto, Y. Iizumi, J. Kido, Z. H. Kafafi, *J. Phys. Chem. A* 104,



3670 (2000).

14. M. D. Halls, R. Aroca, *Can. J. Chem.* 76, 1730 (1998).
15. M. Brinkmann et al., *J. Am. Chem. Soc.* 122, 5147 (2000).
16. A. Curioni, M. Boero, W. Andreoni, *Chem. Phys. Lett.* 294, 263 (1998).
17. M. Braun et al., *J. Chem. Phys.* 114, 9625 (2001).
18. H. Schmidbaur, J. Lettenbauer, D. L. Wilkinson, G. Mueller, O. Kumberger, *Zeit. Naturforschung* B46, 901 (1991).
19. P. Mei, M. Murgia, C. Taliani, E. Lunediei, M. Muccini, *J. Appl. Phys.* 88, 5158 (2000).
20. M. Muccini, M. A. Loi, G. Ruani, *to be published*.
21. A. Degli Esposti, M. Brinkmann, G. Ruani, *J. Chem. Phys.* 116, 798 (2002).
22. S. F. Alvarado, L. Libioulle, P. F. Seidler, *Synth. Met.* 91, 69 (1997).
23. A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* 121, 8216 (1999).
24. X. L. Xu et al., *J. Appl. Phys.* 89, 1082 (2001).

I seguenti esempi sono forniti a scopo illustrativo ma non limitativo per la presente invenzione.

\* \* \*



\* \* \*

## RIVENDICAZIONI

\* \* \*

1. Procedimento per la preparazione dell'isomero facciale di tris(8-  
ossochinolina)alluminio (III) ( $Alq_3$ ) comprendente la fase di riscaldamento  
di  $\alpha$ - $Alq_3$  in fase solida ad una temperatura uguale o superiore a 350°C ma  
inferiore a 420°C, per ottenere una miscela di  $\gamma$ - $Alq_3$  e  $\delta$ - $Alq_3$
2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 comprendente inoltre una  
fase di messa in sospensione di detta miscela in un solvente organico e  
mantenimento di detta sospensione a temperatura ambiente.
3. Procedimento secondo la rivendicazione 2 in cui detto solvente  
organico è l'acetone.
4. Procedimento per ottenere un film sottile di  $Alq_3$  facciale che  
comprende le fasi di preparazione di una soluzione di  $Alq_3$  facciale in un  
solvente ad una temperatura minore di -10°C, di applicazione di uno strato  
sottile di detta soluzione su un substrato, e di evaporazione del solvente  
per ottenere un film sottile.
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui detto solvente è  
 $CHCl_3$ .
6. Procedimento per ottenere un film sottile di  $Alq_3$  facciale che  
comprende la fase di riscaldamento di un film sottile di  $Alq_3$  meridianale  
ad una temperatura compresa tra 390 e 420°C.
7. Dispositivo elettroluminescente comprendente  $Alq_3$  facciale con  
emissione di luce blu.
8. Impiego di  $Alq_3$  facciale per realizzare elementi di dispositivi





elettroattivi adatti per il trasporto di carica e/o per la ricombinazione  
di carica e/o per l'emissione di luce.

Il Mandatario:

- Dr. Ing. Guido MODIANO -



Foto

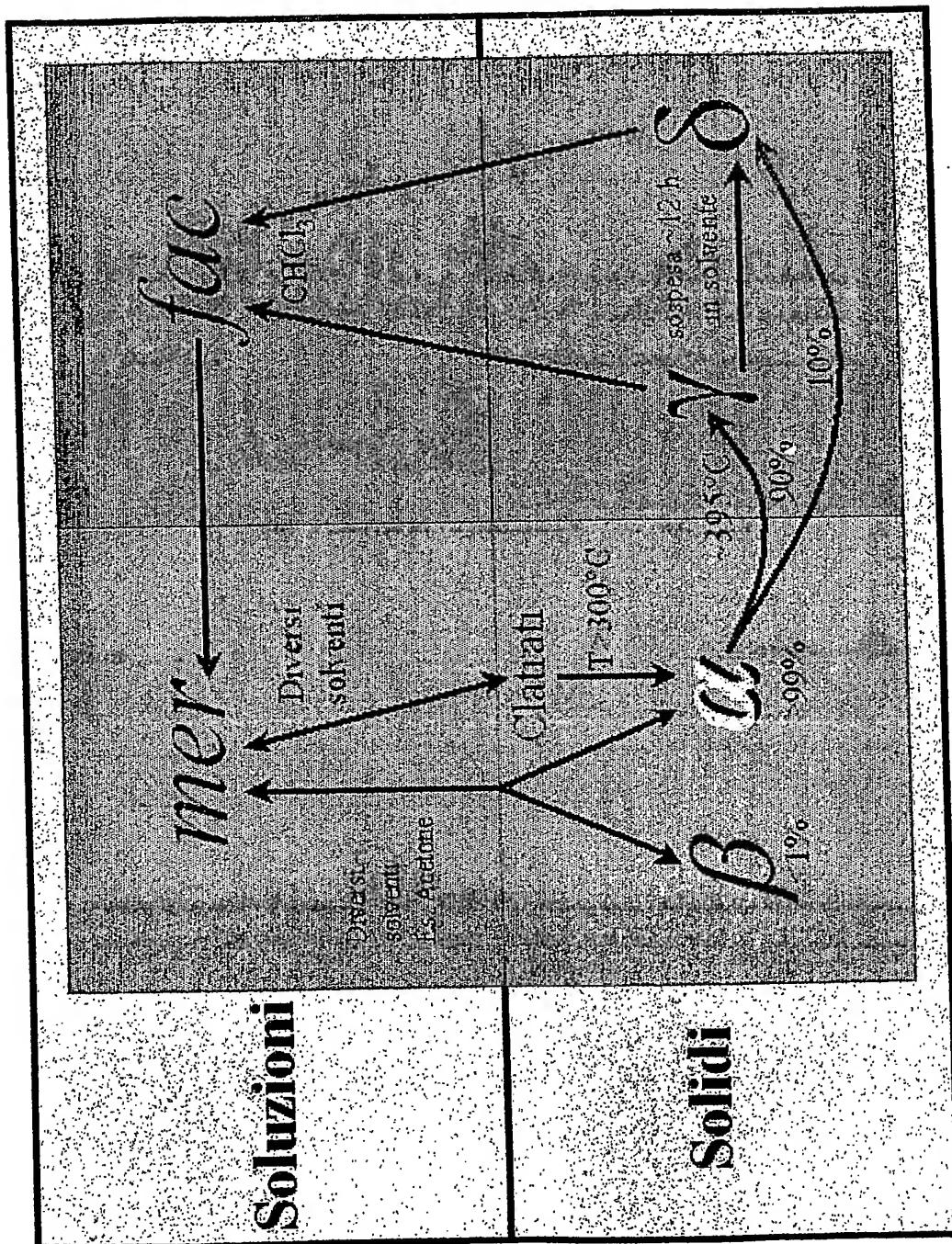
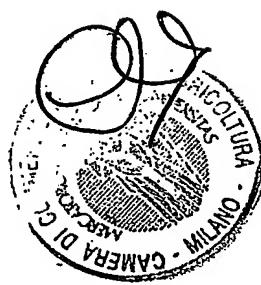


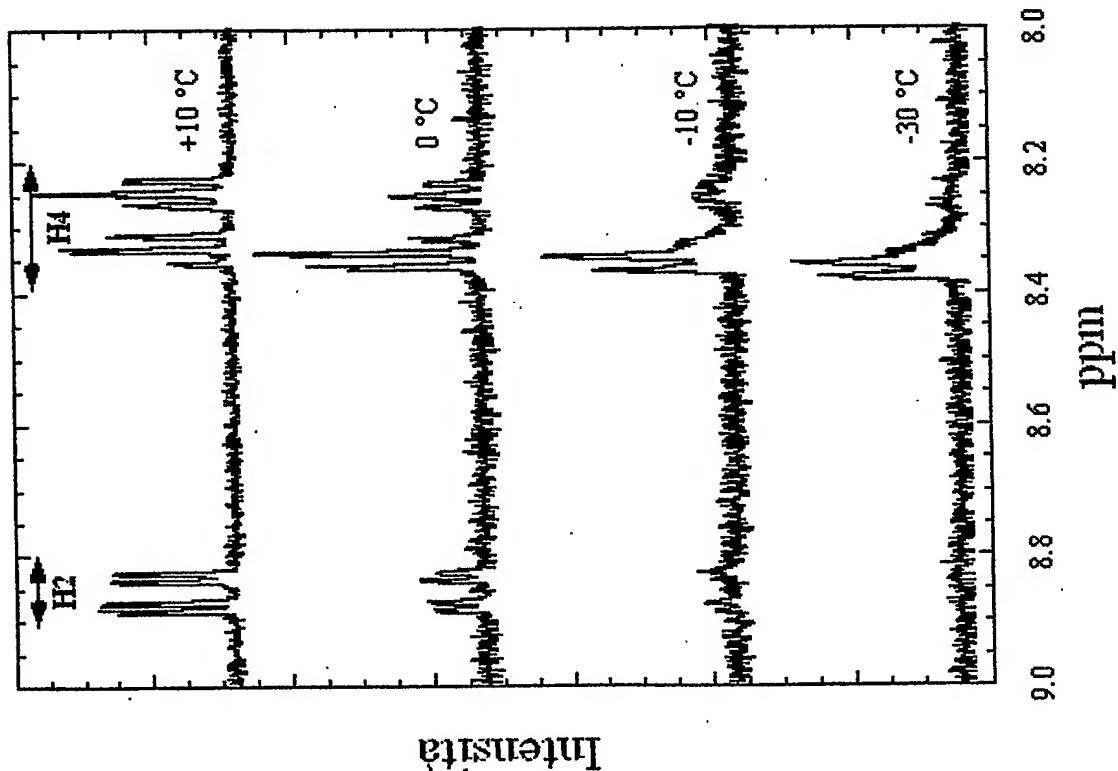
Fig. 1

MI 2002A 001330

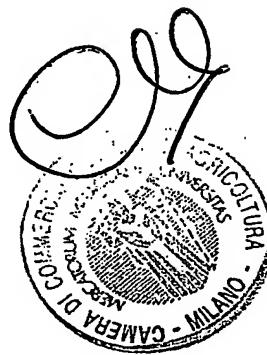


*fig. 2*

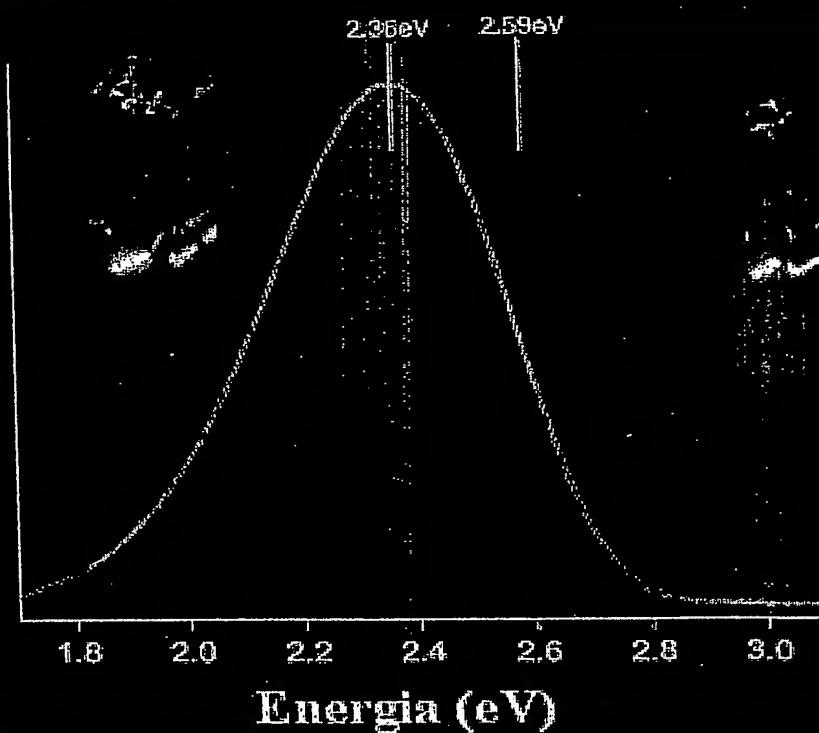
Fig. 2



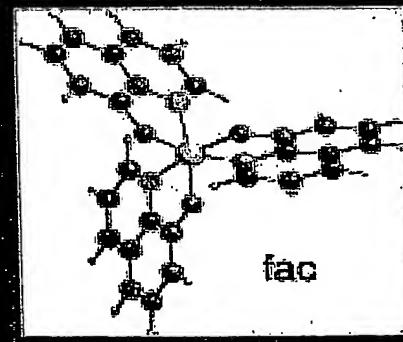
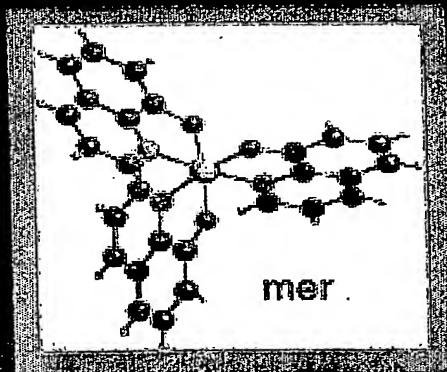
MI 2002A 001330



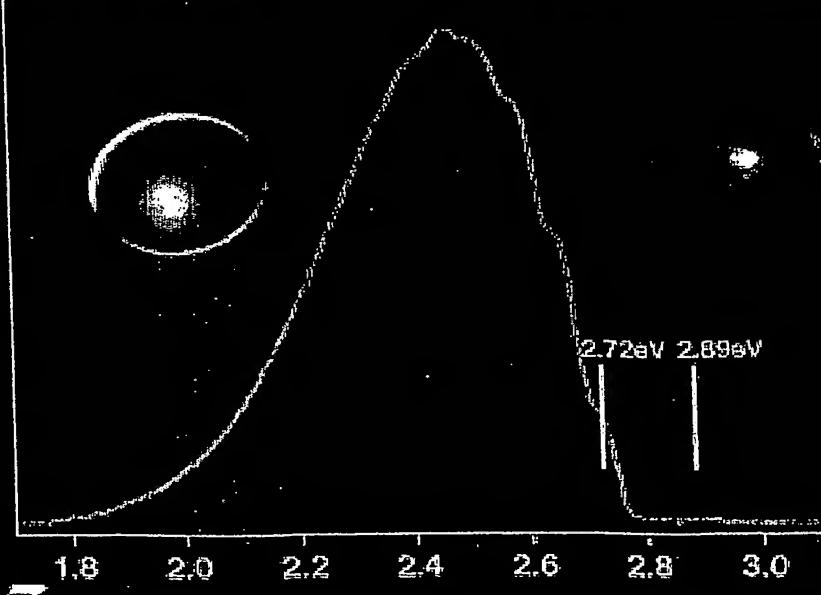
Fotoluminescenza



Energia (eV)



Fotoluminescenza



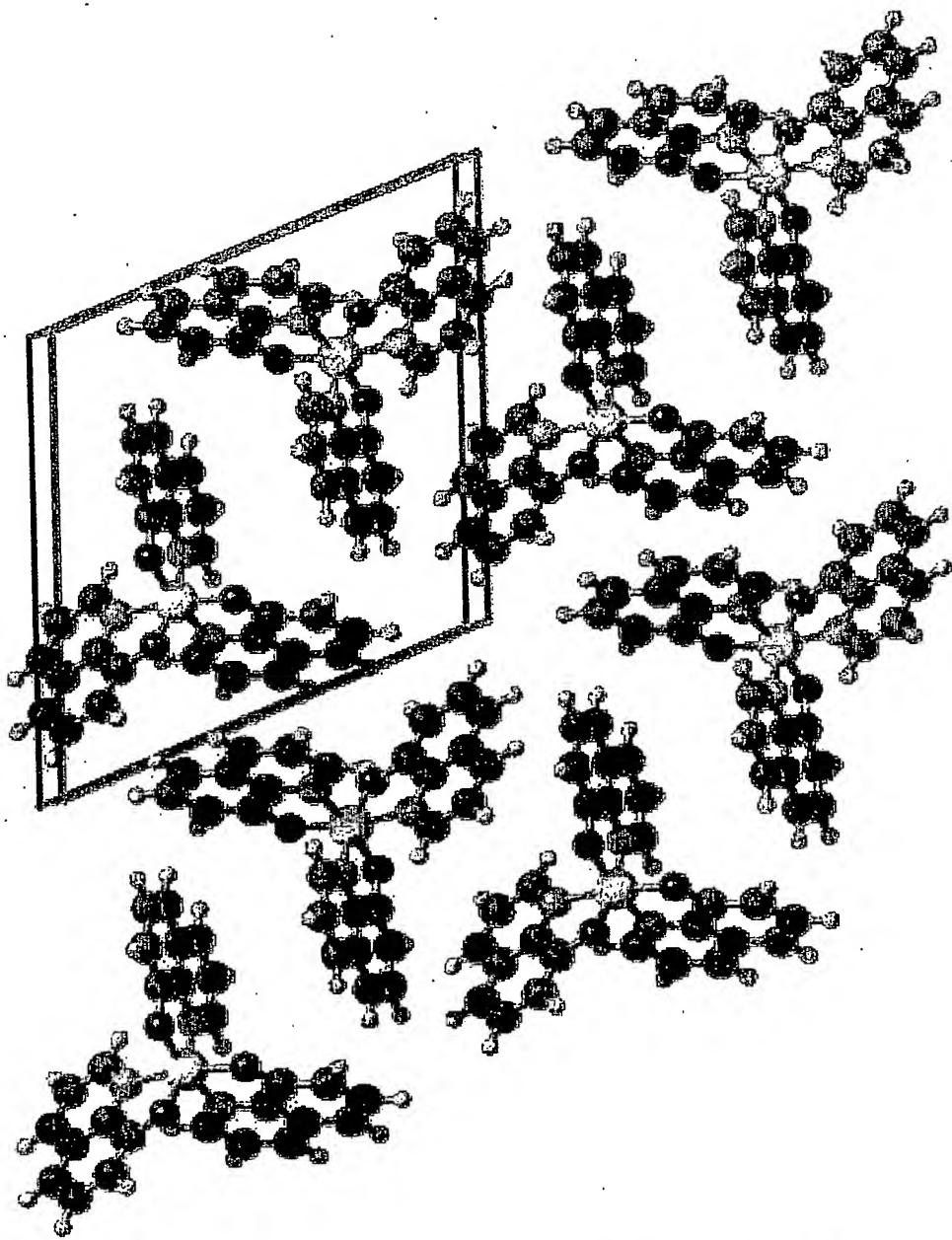
Energia (eV)

Fig. 3

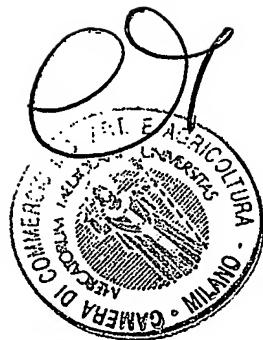
MI 2002A 001330



Fig. 4



MI 2002A 001330



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**